

BEST AVAILABLE COPY

30272X/17 SUDDEUTSCHE KALKSTI 25.09.74 DT-445813 (15.04.76) C08-03/06 C08K-05/42	A21 L02 (A93) SUDD 25.09.74 A5-J 8, A12-R 1. * DT 2445813	2 54
Water dispersible powder - contg. aromatic sulphonate formaldehyde condensate useful as cement and concrete additives	<p>Powdered polymers are claimed which can be redispersed in water, contg. 1-20 wt.% of at least one water soluble condensation prod. contg. sulphonic acid- or sulphonate gps. made from a mono- or polynuclear aromatic hydrocarbon and formaldehyde. The preparation of the polymers is also claimed, as is their use as additives for hydraulic materials.</p> <p><u>USE/ADVANTAGE</u></p> <p>The additive does not cause deterioration in properties of the polymers; relatively small amts. of the sulphonate condensation prod. are required; prevents clumping of the powder during production and increases the storage stability of the prod. Process is esp. useful in the prodn. of additives to hydraulic cements, concrete, plaster, etc.</p> <p><u>DETAIL</u></p> <p>The sulphonated additives may be commercially available ones, e.g. reaction prods. of formaldehyde with mono- or polynuclear aromatic hydrocarbons which may be substd. with OH gps. or 1-4C alkyl gps. e.g. phenol, cresol,</p>	<p>naphthalene, naphthol etc. Typical additives have the formula</p> <p></p> <p></p>

DS 1238831 and 1246507. The polymer may also contain 5-50 wt.% known additives such as polyvinyl alcohol, cellulose derived, casein, kaolin, chalk, silicates and silica. The powdered polymers which can be treated include polyvinyl acetate, polyvinylpropionate, PVC, polyvinylidenechloride, polyvinyl laurate or copolymers of these with ethylene or polyacrylates. The treated polymers are made e.g. by spray drying an aq. mixt. of the polymer to be treated and the sulphonated additive.

EXAMPLE

(a) a 50 wt.% aq. dispersion of a polyvinylacetate homopolymer was spray dried in a dryer with a water evaporation of 350 kg/hr. Only 15% of the solids passed in was recovered; the remainder had stuck to the walls of the dryer. (b) 15 wt.% of a 20 wt.% aq. soln. of a naphthalenesulphonic acid-formaldehyde condensation prod. was added to the PVA dispersion and the mixt. spray dried in the same dryer. 95% of the original solids was recovered. The prod. was easily redispersed in water by simple stirring. (8 pp.).

⑤1

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. CL 2:

C 08 J 3/06

C 08 K 5/42

DT 24 45 813 A1

⑪
⑫
⑬
⑭

Offenlegungsschrift

24 45 813

Aktenzeichen: P 24 45 813.7
Anmeldetag: 25. 9. 74
Offenlegungstag: 15. 4. 76

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

⑳

Bezeichnung:

Redispergierbares Kunststoffpulver und Verfahren zu seiner Herstellung

㉑

Anmelder:

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG, 8223 Trostberg

㉒

Erfinder:

Nichtnennung beantragt

DT 24 45 813 A1

⑩ 4.76 609 816/1001

4/90

PATENTANWÄLTE DIPLO.-ING. F. WEICKMANN,
 DIPLO.-ING. H. WEICKMANN, DIPLO.-PHYS. DR. K. FINCKE
 DIPLO.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPLO.-CHEM. B. HUBER

HKW

Pat. 1012

8 MÜNCHEN 86, DEN
POSTFACH 860820
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 983921/22

Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke Aktiengesellschaft
8223 Trostberg/Obb.

Redispergierbares Kunststoffpulver und Verfahren zu seiner
Herstellung

Die Erfindung betrifft redispergierbare Kunststoffpulver und ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Verdüsen ihrer Dispersion in einem Heißluftstrom.

Die bisher bekannten Maßnahmen zur Verhinderung des Zusammenbackens von Kunststoffdispersionspulvern relativ niedriger Erweichungstemperatur durch Zusatz von Schutzkolloiden zu deren wässrigen Dispersion verschlechterten in unerwünschter Weise gewisse Eigenschaften dieser Produkte. Der ebenfalls bekannte und häufig mit gutem Erfolg praktizierte Zusatz von inerten Stoffen zu den Dispersionen vor der Trocknung führt bei Kunststoffpulvern nur dann zum Erfolg, wenn diese Stoffe in relativ großen Mengen zugesetzt werden. Hierdurch werden aber die Eigenschaften der Kunststoffpulver dahingehend verändert bzw. abgeschwächt, daß z.B. unverhältnismäßig hohe

Kunststoffmengen nötig sind, um die gewünschten Effekte zu erreichen. Der bei bestimmten Anwendungsbereichen durch den Kunststoffzusatz erzielbare Vorteil steht dann nicht mehr in einem annehmbaren Verhältnis zum erforderlichen Aufwand.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu überwinden und ein Kunststoffpulver herzustellen, dessen Eigenschaften durch den Trocknungsvorgang der als Ausgangsprodukt vorliegenden Dispersionen auf wässriger Basis unverändert erhalten bleiben.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein in wässrigem System redispersierbares pulverförmiges Polymeres, welches durch einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge, an wenigstens einem wasserlöslichen, sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigem Kondensationsprodukt eines ein- oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffs und Formaldehyd gekennzeichnet ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen redispersierbaren pulverförmigen Polymeren erfolgt durch Zusatz der Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppen enthaltenden Kondensationsprodukte in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil, zu den Kunststoffdispersionen und anschließendes Zerstäubungstrocknen.

Der erfindungsgemäße Zusatz an sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigen Kondensationsprodukten auf Basis aromatischer Kohlenwasserstoffe und Formaldehyd verhindert wirksam das Verkleben der Kunststoffpulver während des Herstellungsprozesses beim Trocknen und erhöht außerdem die Lagerfähigkeit des Produktes, so daß die Redispersierbarkeit über längere Zeiträume gewährleistet bleibt und das Pulver in einem freifließenden Zustand erhalten wird.

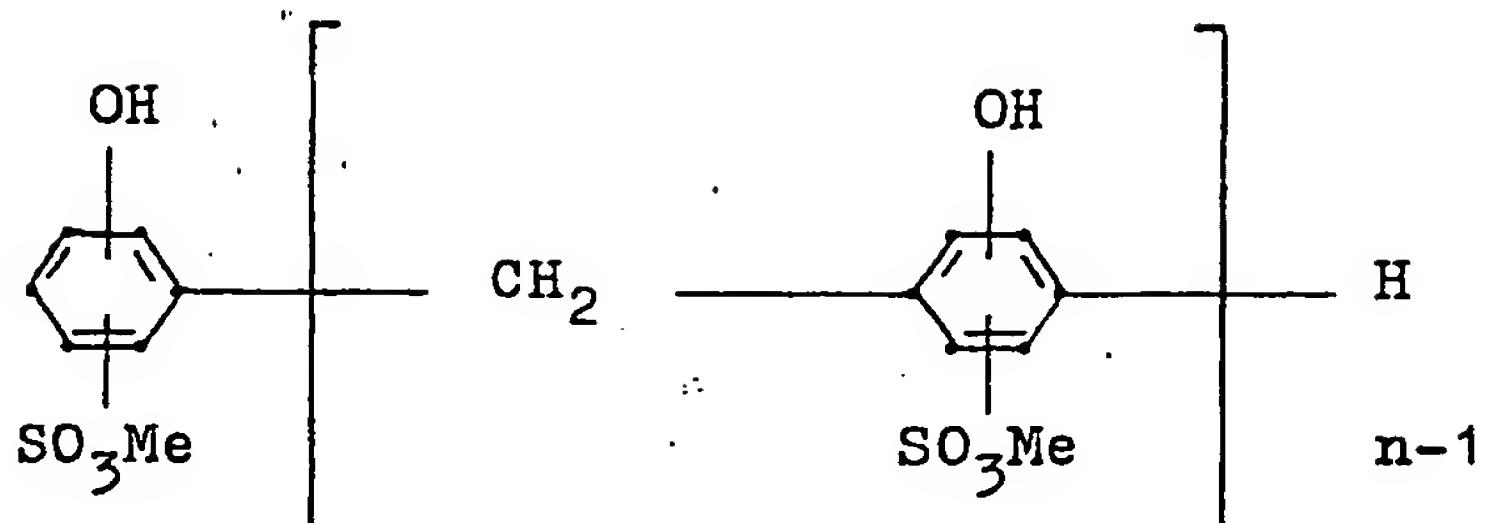
Daneben zeigt sich als weiterer überraschender Effekt, daß erfindungsgemäße sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltige Kondensationsprodukte enthaltende Kunststoffpulver als Zusatzmittel für hydraulische Massen beträchtliche Verbesserungen der Druck- und Biegezugfestigkeit dieser Massen bewirken, verglichen mit solchen hydraulischen Massen, die Kunststoffpulver ohne derartige Zusätze enthalten. Zusätze der erfindungsgemäß erhaltenen Kunststoffpulver erhöhen also entweder die Festigkeitswerte der erhärteten Massen bei gleicher Zusammensetzung oder führen zu Einsparungen an hydraulischem Bindemittel in der Masse bei gleichbleibender Festigkeit.

Bevorzugt werden die sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigen Kondensationsprodukte der Polymerdispersion in Form einer wässrigen Lösung zugemischt und anschließend wird dieses Gemisch einem Zerstäubungstrockner aufgegeben.

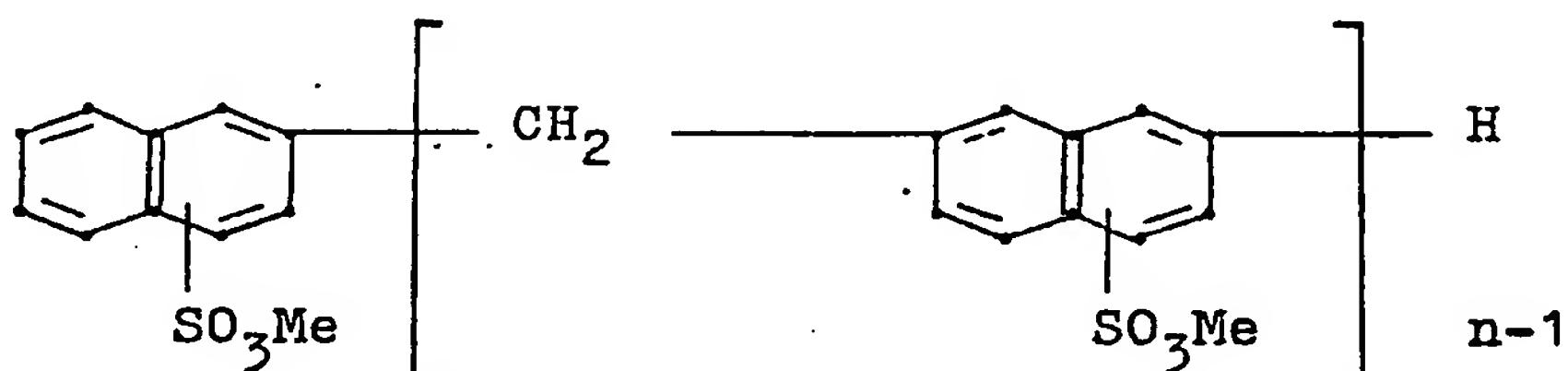
Bevorzugt werden im Rahmen der Erfindung als wasserlösliche Kondensationsprodukte solche auf Basis von sulfonierte aromatischen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, die durch OH-Gruppen und niedrig-Alkylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffen substituiert sein können, wie z.B. Phenol, Kresol, Naphthalin oder Naphthol, welche mit Formaldehyd umgesetzt wurden. Besonders bevorzugt werden die Alkalosalze derartiger Sulfonate. Es können jedoch auch Salze anderer Metalle, insbesondere Erdalkalosalze und die freien Säuren selbst sowie Gemische davon verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie sind verhältnismäßig niedermolekular. Besteht der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff z.B. aus Phenol, so läßt sich das Kondensationsprodukt durch nachstehende allgemeine Formel wiedergeben:

- 4 -



In analoger Weise läßt sich ein derartiges Kondensationsprodukt auf Basis von Naphthalin durch folgende allgemeine Formel darstellen:



In den obigen Formeln bedeutet n die Gesamtzahl der aromatischen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffatome und Me Wasserstoff oder eine Valenz eines ein- oder mehrwertigen Metalls, also z.B. ein Alkalimetall, eine halbe Valenz eines Erdalkalimetalls, ein Drittel Valenz eines Erdmetalls usw. Wesentlich ist, daß Me nur ein solches Metall sein kann, welches ein wasserlösliches Salz bildet.

Die im erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymeren verwendeten Kondensationsprodukte lassen sich beispielsweise durch Kondensation der entsprechenden Sulfonsäure, z.B. Naphthalinsulfinsäure, mit Formaldehyd im sauren pH-Bereich und nachträgliche Neutralisation mit Metallhydroxyden, Carbonaten oder dgl. erhalten. Die Herstellung ist beispielsweise bekannt aus der

deutschen Offenlegungsschrift 2 007 603, der deutschen Patent-
schrift 1 238 831 und der deutschen Auslegeschrift 1 246 507.
Die erfindungsgemäßen redispergierbaren pulverförmigen Poly-
meren können neben den oben beschriebenen Kondensationspro-
dukten auch andere bekannte Zusatzmittel für polymere Kunst-
stoffpulver enthalten, wie beispielsweise Polyvinylalkohol,
Cellulosederivate, Kasein oder Inertstoffe wie Kaolin, Kreide,
Silikate und Kieselsäure. Die Mengen derartiger Zusatzmittel
können im allgemeinen zwischen etwa 5 und etwa 50 Gew.-%, be-
zogen auf das pulverförmige Grundpolymere, betragen. Derarti-
ge Zusätze können dem erfindungsgemäßen redispergierbaren pul-
verförmigen Polymeren vor der Sprühtrocknung oder danach zuge-
setzt werden.

Beispiele für pulverförmige Polymere, die im Rahmen der Erfin-
dung in betracht kommen, sind Polyvinylacetat, Polyvinylpro-
pionat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinyl-
laurat sowie deren Mischpolymerisate allein oder in Kombina-
tion mit Äthylen und Polyacrylaten.

Die pulverförmigen Polymeren liegen bei Herstellung des er-
findungsgemäßen Produktes als Dispersionen in einer dispersen
Phase auf Basis Wasser vor. Die Konzentration derartiger Dis-
persionen kann in weiten Grenzen schwanken und liegt im allge-
meinen zwischen etwa 5 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen
etwa 30 und 60 Gew.-%. Durch den erfindungsgemäßen Zusatz des
Kondensationsproduktes wird die Redispergierbarkeit der Kunst-
stoffe nach dem Trocknen verbessert, gleichgültig, wie die
für die Trocknung eingesetzten Dispersionen hergestellt wurden.
Die Trocknung selbst erfolgt bei Temperaturen, die unter der
Erweichungstemperatur des dispergierten Polymerpulvers liegen.

Das erfindungsgemäße redispergierbare pulverförmige Polymere
eignet sich besonders als Zusatzmittel für hydraulisch abbin-
dende Massen wie beispielsweise Beton-, Mörtel- und Gießmassen,

Fliesenkleber, Spachtel- und Estrichmassen. Durch den Zusatz des erfindungsgemäßen Mittels werden insbesondere Verbesserungen in der Druck-, Haft- und Biegezugfestigkeit erreicht.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung weiter.

Beispiel

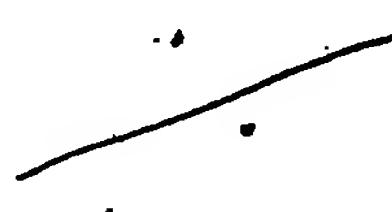
a) Eine Kunststoffdispersion mit 50 Gew.-% Feststoffgehalt auf Basis eines Polyvinylacetat-Homopolymeren wurde in einem Zerstäubungstrockner mit Zerstäuberscheibe sprühgetrocknet. Der verwendete Trockner hatte eine Wasserverdampfung von 350 kg/h. Der Austrag des Trockengutes erfolgt über Doppelpendelklappen.

Der Austrag des sprühgetrockneten Produktes an den Doppelpendelklappen liegt bei 15 % des eingesetzten Feststoffes. Der überwiegende Teil klebt an den Wänden des Trockners.

b) Der gleichen Dispersion wie in a) werden 15 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, eines Naphthalinsulfinsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes in Form einer 20-%igen wässrigen Lösung zugesetzt. Unter Verwendung der gleichen Vorrichtung wie unter a) beschrieben werden 95 % des eingesetzten Feststoffes ausgetragen. Das erhaltene Produkt lässt sich durch einfaches Anrühren mit Wasser gut redispersieren.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. In wässrigem System redispersierbares pulverförmiges Polymeres, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% an wenigstens einem wasserlöslichen, sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigen Kondensationsprodukt aus ein- oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd-
2. Verfahren zur Herstellung des pulverförmigen Polymeren von Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion des pulverförmigen Polymeren das Kondensationsprodukt in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil, zugesetzt wird und die erhaltene Mischung der Zerstäubungstrocknung unterzogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt in Form von Alkalisulfonaten zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kondensationsprodukt auf Basis von Naphthalin verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion vor dem Trocknen Polymere wie Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose oder Hydroxyäthylcellulose, oder Inertstoffe zugesetzt werden.
6. Verwendung eines redispersierbaren pulverförmigen Polymeren gemäß Anspruch 1 als Zusatzmittel für hydraulische Massen.



609816/1001